

JPO3/16773  
PCT P03/16773

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

25.12.03

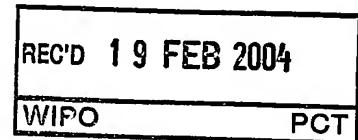
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2002年12月27日

出願番号  
Application Number: 特願2002-380831  
[ST. 10/C]: [JP 2002-380831]

出願人  
Applicant(s): 中国電力株式会社

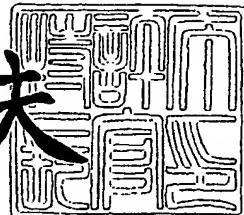


PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 2月 5日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願  
【整理番号】 L042002003  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 B01D 53/94  
【発明者】  
【住所又は居所】 広島県広島市中区小町4番33号 中国電力株式会社内  
【氏名】 白倉 茂生  
【特許出願人】  
【識別番号】 000211307  
【氏名又は名称】 中国電力株式会社  
【代理人】  
【識別番号】 100101236  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 栗原 浩之  
【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 042309  
【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 図面 1  
【物件名】 要約書 1  
【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ハニカム触媒及び脱硝装置の脱硝触媒並びに排煙脱硝装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 入口側から出口側へ亘って被処理ガスを送通するガス流路を有すると共に当該ガス流路の側壁で処理を行うハニカム触媒であって、

前記ガス流路内に送通される被処理ガスの流れが出口側近傍で整流される程度の長さを有することを特徴とするハニカム触媒。

【請求項 2】 排煙脱硝装置に用いられ且つ入口側から出口側へ亘って排ガスを送通するガス流路を有すると共に当該ガス流路の側壁で脱硝を行うハニカムタイプの脱硝触媒であって、

前記ガス流路内に送通される排ガスの流れが出口側近傍で整流される程度の長さを有することを特徴とする脱硝装置の脱硝触媒。

【請求項 3】 請求項 2において、前記脱硝触媒の長さが、300mm～450mmの範囲であることを特徴とする脱硝装置の脱硝触媒。

【請求項 4】 入口側から出口側へ亘って排ガスを送通するガス流路を有すると共に当該ガス流路の側壁で脱硝を行うハニカムタイプの脱硝触媒を流れ方向とは交差する方向へ複数個並べた脱硝触媒層を流れ方向へ複数段設けた排煙脱硝装置であって、各脱硝触媒層に配置された前記脱硝触媒の長さが前記ガス流路内に送通される排ガスの流れが出口側近傍で整流される程度の長さであり、且つ各脱硝触媒層の間には各脱硝触媒から排出された排ガスの処理ガスが互いに混じり合う共通流路が形成されていることを特徴とする脱硝装置の排煙脱硝装置。

【請求項 5】 請求項 4において、前記脱硝触媒の長さが、300mm～450mmの範囲であることを特徴とする排煙脱硝装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、自動車の排ガス処理やその他のガス浄化あるいは合成などの反応に用いられるハニカム触媒、特に、火力発電所などの排煙脱硝を効率よく高性能で行うための脱硝触媒及び排煙脱硝装置に関する。

**【0002】****【従来の技術】**

従来、石油、石炭、ガスなどを燃料とした火力発電所のボイラ及び各種大型ボイラ、その他の廃棄物焼却装置などには排煙脱硝装置が設けられており、排煙脱硝装置には、複数層の脱硝触媒が内蔵されている。

**【0003】**

脱硝触媒としては、一般的には、担体として $TiO_2$ 等、活性成分として $V_2O_5$ 等を用い、助触媒成分としてタンクステンやモリブデンの酸化物が添加されたものであり、 $VO_x-WO_y-TiO_2$ や $VO_x-MoO_y-TiO_2$ のような複合酸化物の形態のものが使用されている。

**【0004】**

また、触媒形状としては、一般的には、ハニカムタイプや板状タイプが使用されている。ハニカムタイプには、基材でハニカム形状を製造した後、触媒成分をコーティングしたコート形、基材に触媒成分を混練して成形した混練形、ハニカム形状の基材に触媒成分を含浸させた含浸形などがある。板状のものとは、芯金又はセラミックスに触媒成分をコーティングしたものである。

**【0005】**

何れにしても、このような脱硝触媒の使用を続けていくと、触媒表面及び内部に触媒性能を劣化させる物質（以下、劣化物質という）が付着又は溶解することにより、触媒性能が低下していくという問題がある。

**【0006】**

そこで、従来においては、脱硝触媒の再生方法が種々検討されている。

**【0007】**

例えば、摩耗剤により排ガス通路内面を研磨する方法（特許文献1等参照）、劣化した脱硝触媒の表面部分を削り落とし新たな触媒活性面を出現させる方法（特許文献2等参照）、微粒体を同伴した気体を貫通孔に通過させて異物を除去する方法（特許文献3等参照）など、物理的に劣化部位や異物を除去して活性面を出現させる方法が検討されている。

**【0008】**

また、pH 5以下の酸、またはpH 8以上のアルカリにより洗浄する方法（特許文献4等参照）、水又は希無機酸水溶液で洗浄した後、0.1～5重量%のしゅう酸水溶液で洗浄し、さらに水洗により触媒に残留するしゅう酸を除去する方法（特許文献5等参照）、50℃以上80℃以下の水で洗浄した後に乾燥する方法（特許文献6等参照）など洗浄により触媒性能を復元する方法が検討されている。

### 【0009】

#### 【特許文献1】

特開平1-119343号公報（特許請求の範囲等）

#### 【特許文献2】

特開平4-197451号公報

#### 【特許文献3】

特開平7-116523号公報

#### 【特許文献4】

特開昭64-80444号公報

#### 【特許文献5】

特開平7-222924号公報

#### 【特許文献6】

特開平8-196920号

### 【0010】

#### 【発明が解決しようとする課題】

このように従来、種々の再生方法について検討されているが、脱硝触媒自体については長い間、同じ規格、性能の物が使用されている。

### 【0011】

本発明はこのような事情に鑑み、実際に劣化している脱硝触媒を把握すると共に、これに基づいて脱硝触媒を効率的に使用することができるハニカム触媒及び脱硝装置の脱硝触媒並びに排煙脱硝装置を提供することを課題とする。

### 【0012】

#### 【課題を解決するための手段】

前記課題を解決する本発明の第1の態様は、入口側から出口側へ亘って被処理ガスを送通するガス流路を有すると共に当該ガス流路の側壁で処理を行うハニカム触媒であって、前記ガス流路内に送通される被処理ガスの流れが出口側近傍で整流される程度の長さを有することを特徴とするハニカム触媒にある。

#### 【0013】

かかる第1の態様では、ハニカム触媒のガス流路の入口側から入った排ガスが整流されるまでは側壁と有効に接触して触媒反応が有効に生じ、したがって、ハニカム触媒の出口側近傍まで有効に触媒反応に寄与することができる。

#### 【0014】

本発明の第2の態様は、排煙脱硝装置に用いられ且つ入口側から出口側へ亘って排ガスを送通するガス流路を有すると共に当該ガス流路の側壁で脱硝を行うハニカムタイプの脱硝触媒であって、前記ガス流路内に送通される排ガスの流れが出口側近傍で整流される程度の長さを有することを特徴とする脱硝装置の脱硝触媒にある。

#### 【0015】

かかる第2の態様では、脱硝触媒のガス流路の入口側から入った排ガスが整流されるまでは側壁と有効に接触して脱硝反応が有効に生じ、したがって、脱硝触媒の出口側近傍まで有効に脱硝反応に寄与することができる。

#### 【0016】

本発明の第3の態様は、第2の態様において、前記脱硝触媒の長さが、300mm～450mmの範囲であることを特徴とする脱硝装置の脱硝触媒にある。

#### 【0017】

かかる第3の態様では、脱硝触媒の長さ方向の全体が脱硝反応に寄与することができる。

#### 【0018】

本発明の第4の態様は、入口側から出口側へ亘って排ガスを送通するガス流路を有すると共に当該ガス流路の側壁で脱硝を行うハニカムタイプの脱硝触媒を流れ方向とは交差する方向へ複数個並べた脱硝触媒層を流れ方向へ複数段設けた排煙脱硝装置であって、各脱硝触媒層に配置された前記脱硝触媒の長さが前記ガス

流路内に送通される排ガスの流れが出口側近傍で整流される程度の長さであり、且つ各脱硝触媒層の間には各脱硝触媒から排出された排ガスの処理ガスが互いに混じり合う共通流路が形成されていることを特徴とする脱硝装置の排煙脱硝装置にある。

#### 【0019】

かかる第4の態様では、各脱硝触媒層のガス流路の入口側から入った排ガスが出口側近傍まで整流されずに流れて側壁と有効に接触して脱硝反応が有効に生じ、各脱硝触媒から出た排ガスの処理ガスが共通流路で乱流となって次の脱硝触媒層のガス流路に流れ込むので、次層の脱硝触媒も全体が有効に脱硝触媒反応に寄与できる。

#### 【0020】

本発明の第5の態様は、第4の態様において、前記脱硝触媒の長さが、300mm～450mmの範囲であることを特徴とする排煙脱硝装置にある。

#### 【0021】

かかる第5の態様では、脱硝触媒の長さ方向の全体が脱硝反応に寄与することができる。

#### 【0022】

本発明は、従来から使用されている各種ハニカム触媒に適用可能である。ここで、ハニカム触媒とは、六角形などの断面多角形状のガス流路を有し、ガス流路壁面で触媒反応を生じさせるものであり、代表的には断面六角形で全体は円筒形状のもの、あるいは断面四角形の格子状に画成されたガス流路を有する全体が四角柱状のものであるが、これらに限定されるものではない。

#### 【0023】

従来から使用されているハニカムタイプの脱硝触媒としては、ガス流路が7mピッチで長さが約700mm～1000mmのものが主流であるが、使用後の長手方向に亘った各部位の劣化状態を調べた結果、入口側ほど劣化しており、出口側ほど劣化が少ないとることは当然として、所定の長さ以降、すなわち、入口から300mm以降の部位では劣化状態がほとんど同じであり、特に出口側300mmの範囲ではほとんど脱硝反応に寄与していないということを知見し、本発明を

完成させた。すなわち、脱硝触媒に導入される排ガスは乱流状態で各ガス流路に入り、側壁と接触して脱硝反応が進行するが、排ガスは徐々に整流され、整流された後には側壁との接触が最低限となって有効に脱硝反応に寄与できないということを知見し、本発明を完成させた。

#### 【0024】

さらに詳言すると、脱硝触媒の上流側の排ガスの流路の広い空間から脱硝触媒内の各ガス流路に入ると、空間率は、例えば、1から0.6～0.7に減少し、排ガスはかなりの乱れをもってガス流路の壁面（触媒表面）と接触して通過していくが、ガス流路を通過していくうちに徐々に整流化されてしまい拡散による物質の移動だけになると予想され、整流化された後に壁面に衝突するNO<sub>x</sub>あるいはNH<sub>3</sub>が極端に減少すると推測される。

#### 【0025】

したがって、本発明によると、例えば、7mm程度のピッチでガス流路が形成された脱硝触媒では、排ガスの流れによっても異なるが、300mm～450mm程度で導入された排ガスが整流されてしまうので、300mm～450mm程度の脱硝触媒として排煙脱硝装置に設置する。これは脱硝触媒を有効に使用するために最適な長さであり、それ以上の長さのものを使用しても脱硝性能の面では同じであるからである。すなわち、従来、700mm～1000mmの長さの脱硝触媒を4段使用している場合には、300mm～450mmの長さの脱硝触媒を4段使用しても同一の脱硝性能が得られ、また、300mm～450mmの脱硝触媒を5段以上使用した方が脱硝性能が格段に向上される。なお、各段の脱硝触媒層の間には、各脱硝触媒から出た排ガスの処理ガスが互いに混じり合う共通流路を設けるのが好ましく、その長さは、十分に乱流が形成される程度がよい。また、共通流路の中に積極的に乱流を形成する邪魔板等を設けてもよいことはいうまでもない。

#### 【0026】

なお、脱硝触媒では、排ガスのガス流速が5m/sec～10m/sec程度であり、このようなガス流速で使用されるハニカム触媒については同様の作用効果が生じると考えられる。

**【0027】****【発明の実施の形態】**

以下、本発明を一実施形態に基づいて説明する。

**【0028】****(実施例)**

図1には、本発明の一実施例の脱硝触媒を具備した排煙脱硝装置の概略構成を示す。なお、この排煙脱硝装置は、火力発電所に設けられたものであるが、本実施形態の排煙脱硝装置はこれに限定されるものではない。

**【0029】**

同図に示すように、排煙脱硝装置10は、装置本体11の上流側に接続されて火力発電所のボイラ装置に連通する排気ダクト12と、下流側に接続される処理ガスダクト13とを具備し、装置本体11内には、複数層、本実施形態では4層の脱硝触媒層14A～14Dが所定の間隔をおいて配置されている。各脱硝触媒層14A～14Dは、排気ダクト12から導入された排ガスが順次通過するよう設けられており、通過した排ガスと接触して当該排ガス中に含まれる窒素酸化物( $\text{NO}_x$ )を低減するものである。なお、ボイラ装置に連通する排気ダクト12には、ボイラ本体からの排ガス量に応じて $\text{NH}_3$ が注入されるようになっている。

**【0030】**

ここで、各脱硝触媒層14A～14Dを構成する各脱硝触媒14の種類、形状等は特に限定されないが、一般的には、担体として $\text{TiO}_2$ 、活性成分として $\text{V}_2\text{O}_5$ が用いられ、ハニカム状タイプのものを用いた。本実施形態では、柱状のハニカムタイプ触媒を複数個並べて組み合わせることにより、各脱硝触媒層14A～14Dが構成されている。なお、各脱硝触媒14は長さが350mmであり、複数のガス流路14aが7mmピッチで形成されたものである。また、各脱硝触媒層14A～14Dの間隔は人が点検可能な高さあるいはサンプル触媒を取出せる高さ～2,000mm程度であり、この部分が共通流路19となっている。

**【0031】**

ここで、脱硝触媒管理装置20においては、各脱硝触媒層14A～14Dの入

口側及び出口側にはガス採取手段15A～15Eが設けられており、ガス採取手段15A～15EはそれぞれNO<sub>x</sub>濃度測定手段16A～16Eと、NH<sub>3</sub>濃度測定手段17A～17Eとに接続され、これらの測定結果は、各脱硝触媒層14A～14Dの脱硝率及び脱硝負担率を算出する脱硝率測定手段18へ集められるようになっている。

#### 【0032】

ガス採取手段15A～15Eは、所望のタイミングで所望の量のサンプリングガスをサンプリング管を介して採取し、採取したサンプリングガスをNO<sub>x</sub>濃度測定手段16A～16E及びNH<sub>3</sub>濃度測定手段17A～17Eへ供給するものである。

#### 【0033】

ガス採取手段15A～15Eによるサンプリングガスの採取時は特に限定されないが、発電所の通常運転時に行い、できればガス量が最大になる定格負荷時に行うのが好ましい。また、ガスサンプリングの間隔は最大6ヶ月程度としても各脱硝触媒層14A～14Dの性能の管理には十分であるが、頻度を上げれば管理精度が向上するので、例えば、1～2ヶ月に1回ぐらいの頻度で行うのが好ましい。また、特に、下流側の触媒層では、NH<sub>3</sub>濃度が低くなり変動幅が増加するので、管理評価を向上するためには、NH<sub>3</sub>濃度の測定回数を増大して平均濃度から脱硝率を求めるようにするのが好ましい。

#### 【0034】

また、脱硝率測定手段18は、NO<sub>x</sub>濃度測定手段16A～16E及びNH<sub>3</sub>濃度測定手段17A～17Eからの測定結果を取得し、これらの測定結果から各脱硝触媒層14A～14Dの脱硝率及び脱硝負担率を算出するものである。

#### 【0035】

ここで、各脱硝触媒層14A～14Dの入口モル比=入口NH<sub>3</sub>／入口NO<sub>x</sub>を考慮して、NH<sub>3</sub>濃度に基づいた脱硝率 $\eta$ を下記式に基づいて算出する。

#### 【0036】

## 【数1】

$$\eta = \frac{(\text{入口NH}_3 - \text{出口NH}_3)}{(\text{入口NH}_3 + \text{出口NO}_x)} \times 100 \times \frac{\text{評価モル比}}{\text{入口モル比}}$$

## 【0037】

なお、評価モル比とは、脱硝触媒を評価するために設定するモル比であり、任意のモル比を設定することができるが、例えば、発電所の運用モル比程度、例えば、0.8に設定すればよい。

## 【0038】

## (比較例)

脱硝触媒の長さを860mmとした以外は実施例と同様にして排煙脱硝装置とした。

## 【0039】

## (試験例1)

比較例の装置で50,000時間使用した脱硝触媒の長手方向の各部位（入口から20mmの部位から850mmの部位）の触媒をサンプリングし、各触媒について、TiO<sub>2</sub>及び表面に付着した劣化物質であるCaO、SO<sub>3</sub>の表面濃度を測定した。

## 【0040】

また、触媒は、各触媒層の各部位から、50mm×50mm×100mm（長さ）に切り出し、性能試験装置にセットし、100mmの部位、450mmの部位、800mmの部位のものについて、ガス条件をモル比（入口モル比=入口NH<sub>3</sub>/入口NO<sub>x</sub>）で0.82として脱硝率ηを上述した式に示すようにNH<sub>3</sub>濃度に基づいて測定した。

## 【0041】

これらの結果を図2に示す。なお、比較対照品として、新品のものについても同様に脱硝率を測定した。

## 【0042】

この結果、劣化状態が激しいのは入口から300mm程度までで、特に450mm以降は新品に近い脱硝率を示すことがわかった。

**【0043】**

(試験例2)

比較例の装置で水洗再生後28,000時間使用した脱硝触媒を入口側と出口側を反対にしてセットし、脱硝率を測定したところ、図3の結果が得られた。

**【0044】**

この結果、逆さに配置した脱硝触媒は新品に近い脱硝性能を示すことがわかつた。

**【0045】**

さらに、再生後、30,000時間使用した際の脱硝率の変化を図4に示す。この結果、出口側は新品同様に劣化せず、また、その部分のみで十分な脱硝能力を示すことがわかつた。

**【0046】****【発明の効果】**

以上説明したように、本発明によると、効率的に使用することができるハニカム触媒及び脱硝装置の脱硝触媒並びに排煙脱硝装置を提供することができ、排煙脱硝システムの脱硝触媒に伴うランニングコストを半分程度に低減することができるという効果を奏する。

**【図面の簡単な説明】****【図1】**

一実施形態にかかる脱硝触媒管理装置を具備した排煙脱硝装置の概略構成を示す図である。

**【図2】**

本発明の試験例1の結果を示す図である。

**【図3】**

本発明の試験例2の結果を示す図である。

**【図4】**

本発明の試験例2の結果を示す図である。

**【符号の説明】**

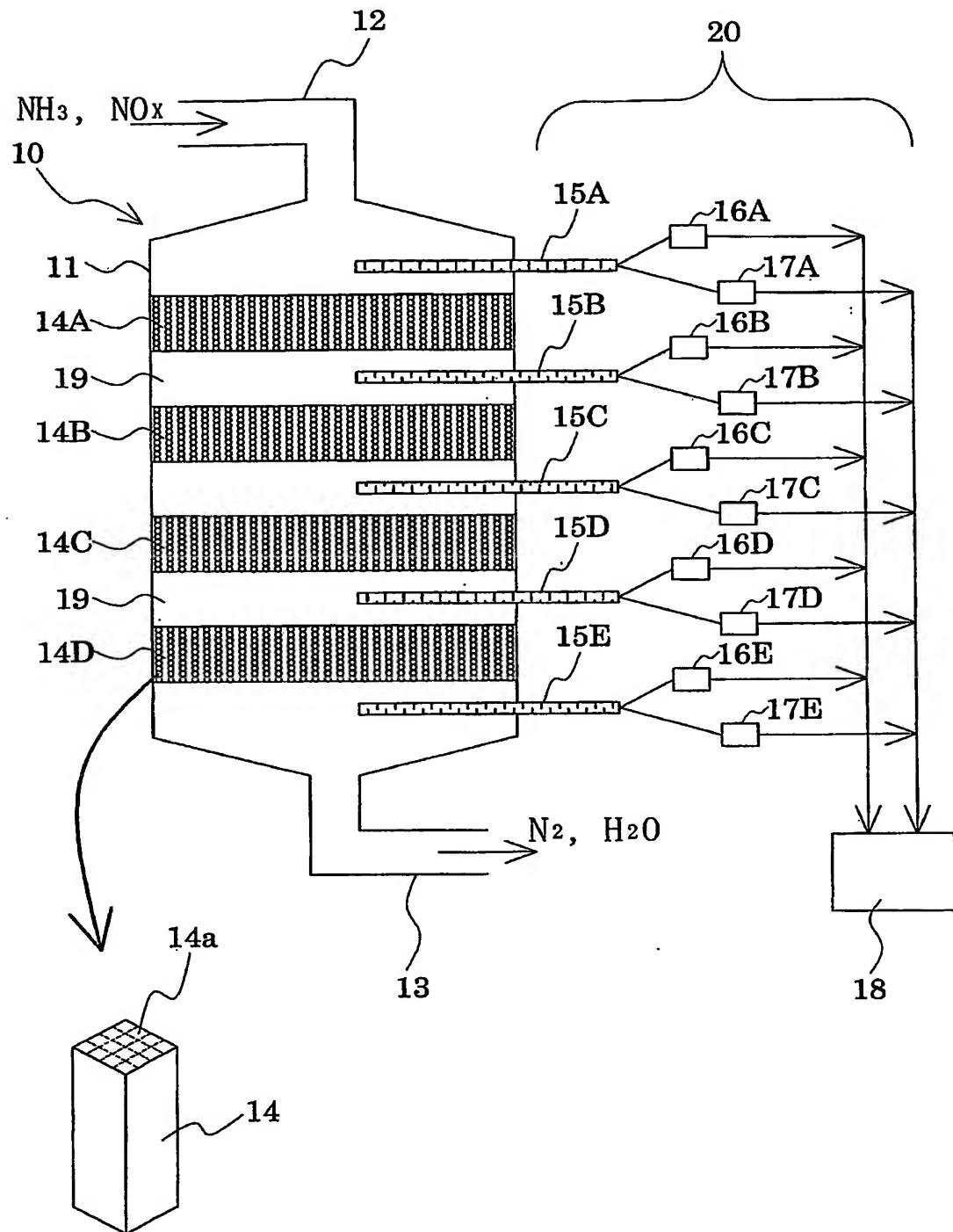
10 排煙脱硝装置

- 1 1 装置本体
- 1 2 排気ダクト
- 1 3 処理ガスダクト
- 1 4 脱硝触媒
  - 1 4 a ガス流路
  - 1 4 A～1 4 D 脱硝触媒層
- 1 5 A～1 5 E ガス採取手段
- 1 6 A～1 6 E NO<sub>x</sub>濃度測定手段
- 1 7 A～1 7 E NH<sub>3</sub>濃度測定手段
- 1 8 脱硝率測定手段
- 1 9 共通流路
- 2 0 脱硝触媒管理装置

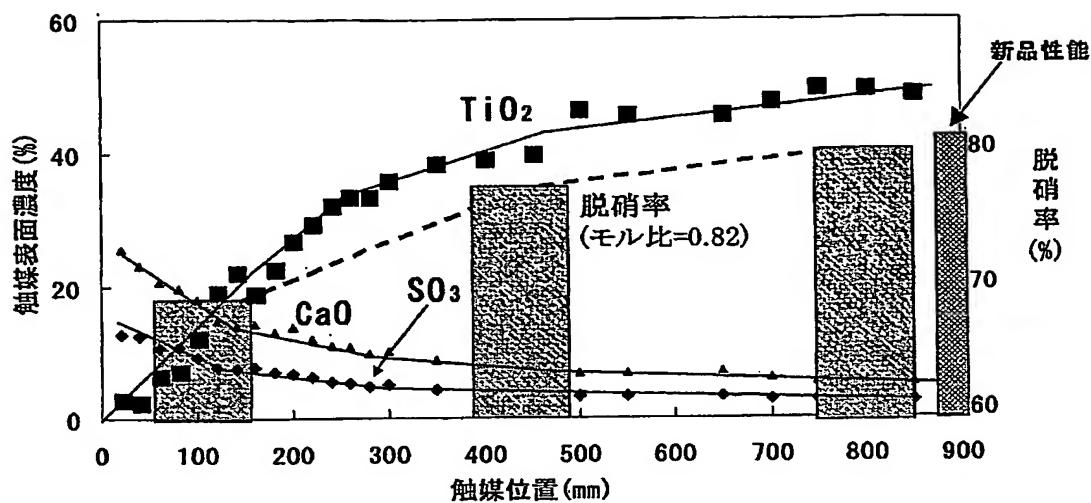
【書類名】

図面

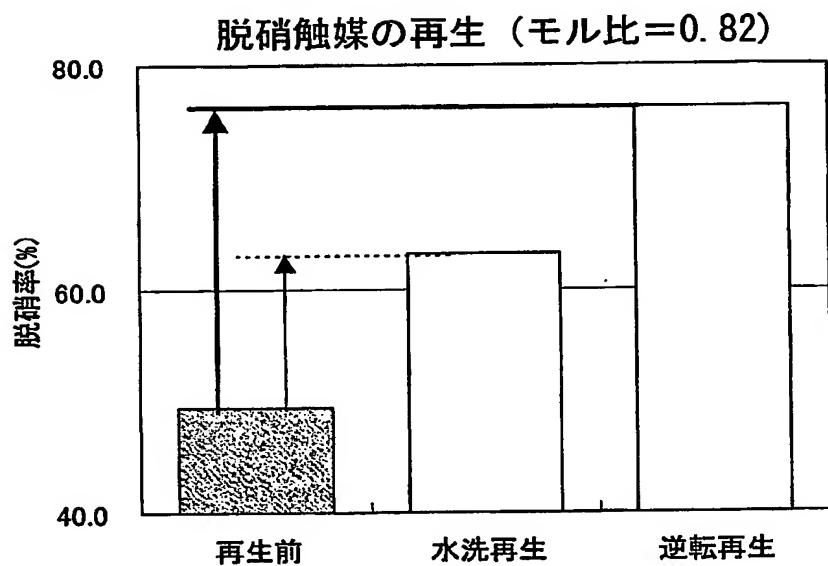
【図 1】



【図 2】



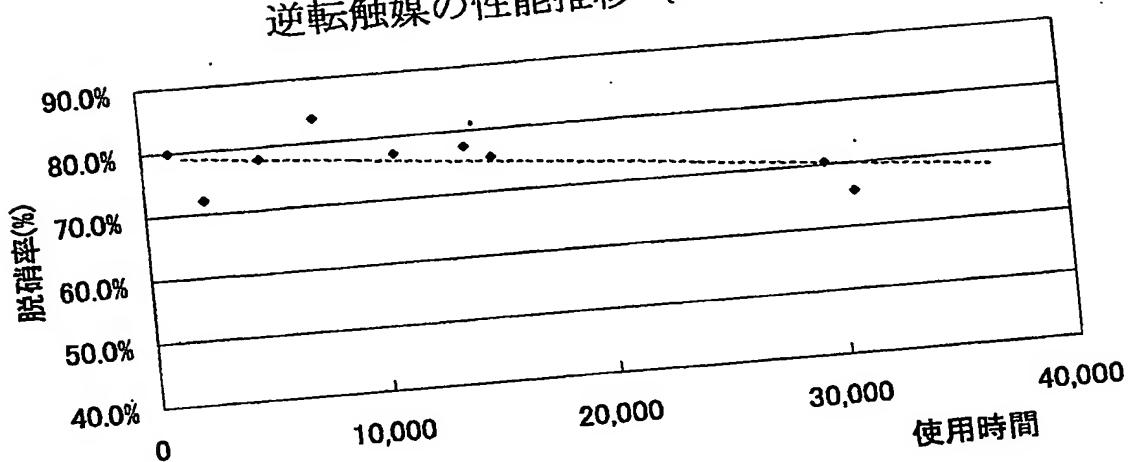
【図 3】



特願2002-380831

【図4】

## 逆転触媒の性能推移 (モル比=0.82)



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 効率的に使用することができるハニカム触媒及び脱硝装置の脱硝触媒並びに排煙脱硝装置を提供し、排煙脱硝システムの脱硝触媒に伴うランニングコストを半分程度に低減する。

【解決手段】 入口側から出口側へ亘って被処理ガスを送通するガス流路を有すると共に当該ガス流路の側壁で処理を行うハニカム触媒であって、前記ガス流路内に送通される被処理ガスの流れが出口側近傍で整流される程度の長さを有するようとする。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2002-380831
受付番号	50201988675
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成15年 1月 6日

## &lt;認定情報・付加情報&gt;

【提出日】 平成14年12月27日

次頁無

願 2002-380831

出願人履歴情報

識別番号

[000211307]

1. 変更年月日

[変更理由]

住 所

氏 名

1990年 8月27日

新規登録

広島県広島市中区小町4番33号

中国電力株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**